

**Offenlegungsschrift 1492 835**

Aktenzeichen: P 14 92 835.9 (G 44532)

Anmeldetag: 26. August 1965Offenlegungstag: 10. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

① Unionspriorität

② Datum: —

③ Land: —

④ Aktenzeichen: —

⑤ Bezeichnung: Wasser-in-Öl Emulsion

⑥ Zusatz zu: —

⑦ Ausscheidung aus: —

⑧ Anmelder: W. R. Grace &amp; Co., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Poschenrieder, Dr.-Ing. Dipl.-Ing. Robert;  
Boettner, Dr.-Ing. Dipl.-Ing. Elisabeth; Patentanwälte, 8000 München⑨ Als Erfinder benannt: Pinkalla, Hamilton A.; Neuser, Gerald L.; Milwaukee, Wis.;  
Cook, Leon R., New York, N. Y.;  
Korfhage, Roy F., Charlotte, N. C. (V. St. A.)Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 5. 1968  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

/N

1492835

W. R. Grace u. Co., 7, Hanover Square, New York, N.Y. (V.St.A.)

### Wasser-in-Öl Emulsion

Die Erfindung betrifft eßbare Wasser-in-Öl Emulsionen, gegebenenfalls mit Zusätzen von Geschmacksstoffen und färbenden oder konservierenden Mitteln und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Bisher wurden zum Beschichten von Nahrungsmitteln, z. B. Zuckerwaren oder Backwaren, lediglich im wesentlichen wasserfreie Fettzusammensetzungen verwendet; diese Zusammensetzungen haben folgende Merkmale:

1. Eine geeignete Viskosität (mit Bezug auf die gewünschte Fließfähigkeit, die Einheitlichkeit der zu bildenden Schicht und die gewünschte Schichtdicke);
2. Härungszeit entsprechend den Herstellungsbedingungen;
3. Gewünschte Festigkeit der Beschichtung bei normalen Esstemperaturen;
4. Kein Fleckigwerden (keine un einheitliche Färbung);

909828/0638

5. Vollständige Kontinuität der Ölphase; und
6. Ablösbarkeit von einer Form oder von Förderbändern.

Jedoch ergeben sich bei der Herstellung und Verwendung solcher im wesentlichen wasserfreien Zusammensetzungen auf Basis von Fetten Probleme wirtschaftlicher und physikalischer Art, nämlich:

1. Die Herstellung von Zusammensetzungen auf Basis von Fetten erfordert die Verwendung von größeren kostspieligen Misch- und Reinigungsvorrichtungen sowie von Aufarbeitungskesseln, deren Betrieb mit hohen Kosten verbunden ist; diese können vermieden werden, wenn eine Emulsion eingesetzt wird.
2. Änderung der Kosten des Produktes infolge von Marktpreisschwankungen von Fett und Zucker, welche die gewöhnlich sehr geringen Profitspannen zunichte machen können oder zur Folge haben, daß der Preis der Zusammensetzungen schwankt.
3. Geschmacksstoffe können bei Zusammensetzungen auf Fettbasis nur dann ausprobiert werden, wenn das Fett geschmolzen wird, um aus diesem die Geschmacksstoffteilchen freizusetzen, damit sie auf die Geschmacksorgane reagieren können.
4. Wenn Kakao als Geschmacksstoff verwendet wird, ist es erwünscht, den Kakao zu kochen, um pro Gewichtseinheit des Materials einen intensiveren Geschmack zu erzielen, wobei jedoch das Wasser vor Mischung des gekochten Materials mit

909828/0638

der fettthaltigen Zusammensetzung entfernt werden muß, wodurch jedoch der gesamte Vorteil des Kochens verloren geht.

5. Ein unachtsamer Zusatz von Wasser verhindert die Verwendung einer Zusammensetzung auf Fettbasis für Beschichtungen, da hierdurch die Viskosität stark hinaufgesetzt wird.
6. Zusammensetzungen auf Basis von Fetten weisen beträchtliche Fettdicken auf und neigen dazu abzubrückeln, wenn ein Produkt auf Fettbasis bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Fettes gegessen wird. Beschichtungen auf Basis von Fetten auf Speiseeis sind besonders brüchig und schuppig, da sie gewöhnlich bei Temperaturen verzehrt werden, die wesentlich unter dem Schmelzpunkt der üblicherweise verwendeten Fette liegen.
7. Jedes fettunlösliche Material, das in eine Zusammensetzung auf Fettbasis versetzt wird, kann in dieser nur dispergiert werden und neigt dazu, die Viskosität der Zusammensetzung zu erhöhen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl Emulsionen besteht darin, daß zunächst verflüssigtes Fett oder Öl und Wachs und die Emulgiermittel miteinander gemischt werden. Sodann kann ein mit Öl verträglicher Geschmacksstoff oder Farbstoff oder gegebenenfalls andere Materialien der Ölphase zugesetzt und das Rühren derselben fortgesetzt werden, bis der Geschmacksstoff und der Farbstoff gelöst oder dispergiert sind. Hierauf werden das Wasser, Zucker und beliebig

909828/0638

gewünschte, mit Wasser v erträgliche Materialien miteinander v ermischt, wonach di wäßrige Phase auf di Temp ratur r hitzt wird, bei der die Emulsion hergestellt wird. Die wäßrige Phase wird sodann der Kombination, bestehend aus verflüssigtem Fett und Emulgiermittel, mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, bei d r die Homogenität der Mischung während des Rührens erhalten bleibt. Sodann wird die Mischung solange gerührt, bis ein Teilchengrößenbereich der wäßrigen Phase gewährleistet ist, der innerhalb der bekannten Werte für solche Emulsionen liegt.

Eine gemäß diesem Verfahren hergestellte Wasser-in-Öl Emulsion hat alle erwünschten Eigenschaften der gegenwärtig für Beschich- tungen verwendeten Zusammensetzungen auf Fettbasis, wobei die vorstehend aufgezeigten Probleme und die folgenden unerwünsch- t n Merkmale solcher Zusammensetzungen ausgeschaltet sind:

1. Vermieden werden kostspielige Misch-, Verarbeitungs- und Reinigungsvorrichtungen;
2. Der für die jeweilige Verwendung erforderliche Gehalt an Fett und Zucker ist vermindert, so daß der Profit bezüglich des Endproduktes von Schwankungen der Preise dieser Waren nicht mehr ~~abhängig~~ abhängig ist;
3. Bei Aufbewahrung bei Temperaturen oberhalb des Schmelz- punktes des Fettes scheidet sich die Emulsion nicht in eine harte untere Schicht von Feststoffen und eine geringe Menge an Fett, die mit iner oberen Fettschicht s hwer v ermischt-

909828/0638

bar ist;

4. Die Empfindung eines Fettes im Mund wird ausgeschaltet und ein öliger Geschmack, der gewöhnlich als Folge der Verwendung von Zusammensetzungen auf Fettbasis auftritt, wird vermieden;
5. Es wird die Verwendung von wasserlöslichen Geschmacksstoffen und Farbstoffen ermöglicht, die derzeit den Hauptanteil der gesetzlich zugelassenen Stoffe dieser Art bilden;
6. Verglichen mit Materialien, die in einer Zusammensetzung auf Fettbasis dispergiert werden müssen, wird bei wasserlöslichen Stoffen ein intensiverer Geschmack und eine intensivere Färbung erreicht;
7. Schließlich wird das Problem der Wasserabsorption während der Beschichtung von Speiseeis und anderen wasserhaltigen Nahrungsmitteln ausgeschaltet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Fette sind essbar, wobei vorzugsweise ein oder mehrere Pflanzenöle, die zur Gänze oder teilweise hydriert sein können, oder eine Fraktion eines hydrierten Pflanzenöls sowie auch Mischungen solcher Öle eingesetzt werden können. Die Art des verwendeten Fettes oder Öls bestimmt den Schmelzpunkt der Emulsion und somit auch die Verwendbarkeit der betreffenden Emulsion. Daher werden durch die Wahl der Fette teilweise die Beschichtung anderer Nahrungsmittel bei einer gegebenen Temperatur, die Härte der Beschichtung bei verschiedenen Temperaturen sowie der Geschmack der Beschichtung

909828/0638

(in Kombination mit anderen Geschmacksstoffen) bestimmt.

Obgleich der Zuckerzusatz weggelassen wird, wenn die Wasser-in-Öl Emulsion für Nahrungsmittel verwendet wird, bei denen der Zuckergehalt beschränkt sein muß, wird Zucker bei dem größeren Teil der erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen verwendet, und deswegen soll auch das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung zur Herstellung von Wasser-in-Öl Emulsionen mit einem Zusatz von Zucker beschrieben werden. Eine Änderung des Verhältnisses von Zucker zu Wasser, von Wasser zu Fett oder von Fett zu Zucker bzw. der Art und der Anteile der eingesetzten Emulgiermittel bewirkt eine Änderung der Eigenschaften der Wasser-in-Öl Emulsion und kann auch zur Vernichtung der Emulsion und deren Teilung in Fett und Wasser führen. In den erfindungsgemäß erhaltenen Emulsionen liegen zwei flüssige Phasen vor (nämlich Fett- und Wasserphasen), wogegen es sich bei bekannten Beschichtungen auf Fettbasis um eine Suspension von Feststoffen in einer flüssigen Phase handelt, die sowohl der Geschmacksstoff als auch den Farbstoff einschließt. Wasser-in-Öl Emulsionen können hergestellt werden mit:

1. einem fettlöslichen Geschmacksstoff und einem fettlöslichen Farbstoff;
2. einem wasserlöslichen Geschmacksstoff und einem wasserlöslichen Farbstoff;
3. einem fettlöslichen Geschmacksstoff und einem wasserlöslichen Farbstoff;

909828/0638

4. inem fettlöslichen Farbstoff und einen wasserlöslichen Geschmacksstoff und
5. mit Geschmacks- und Farbstoffen, die in einer Fett- oder Wasserphase nicht löslich, sondern dispergierbar sind.

Wasser-in-Öl Emulsionen ermöglichen daher die Verwendung verschiedener Farb- und Geschmacksstoffe, wobei mit Bezug auf deren Löslichkeit keine Einwände bestehen.

Es wurde festgestellt, daß stoffliche Änderungen der Zusammensetzung stets zu Wasser-in-Öl Emulsionen führen, welche einen beliebigen Anteil an Geschmacks- und Farbstoffen und ein Minimum an Fetten enthalten können und welche die gewünschte Viskosität und andere für den jeweiligen Zweck günstige physikalische Eigenschaften aufweisen.

Fig. 1 und 2 der Zeichnungen sind dreidimensionale Diagramme, die zeigen, wie zwei bzw. drei Variable in der Zusammensetzung geändert werden, um eine gewünschte Viskosität in einer Wasser-in-Öl Emulsion zu erhalten. Die Diagramme geben die Prozentgehalte an Wasser, Zucker und Fett an, die in einer gesüßten Emulsion verwendet werden. Die mit A-T bezeichneten Punkte zeigen die in den entsprechenden Zusammensetzungen verwendeten Konzentrationen, wobei die Höhe jedes Punktes, den gesamten Anteil der verwendeten Kombination zeigt und jede Einheit 2 % des gesamten Emulgiermittels entspricht.



Fig. 1 zeigt Zusammensetzungen, die alle mit einem gesamt-  
Emulgiermittelgehalt von 9,5 % (bezogen auf das Gewicht des  
Fettes) hergestellt sind, wogegen Fig. 2 ähnliche Zusammenset-  
zungen mit verschiedenen Emulgiermittelgehalten angibt. Die  
nachstehende Tabelle zeigt die Änderungen der Zusammensetzung  
und der Viskosität von verschiedenen Emulsionen bei Punkten A-I  
in Fig. 1, gemessen mit dem bekannten MacMichael-Viskosimeter  
(National Confectioners Association, Standard Verfahren). Diese  
Vorrichtung mißt das Drehmoment an einem Draht, der mit einem  
in eine Tasse versenkten Gewicht versehen ist, die mit einer  
bestimmten Geschwindigkeit angetrieben wird und mit der Zu-  
sammensetzung, deren Viskosität gemessen werden soll, gefüllt  
ist, wobei die Probe auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt  
ist.

### T a b e l l e I

(Gesamtgehalt an Emulgiermittel 9,5 %)

(Die Prozente sind Gew.-%)

(vgl. Fig. 1)

Punkt	A	B	C	D	E	F	G	H	I
% gesamttes Fett	15	25	35	50	55	65	50	50	50
% gesamttes Wasser	25	25	25	25	20	10	30	40	45
% gesamter Zucker	60	50	40	25	25	25	20	10	5
Viskosität	300	295	115	45	35	18	65	90	100

Es sei b merkt, daß selbst bei gleichem Emulgi rmittelgehalt  
sehr unterschiedliche Viskositäten erhalten w rden können. Di

hochviskosen Emulsionen, entsprechend den Punkten A und B, sind als solche als Nahrungsmittel, z. B. als Kernstücke von Zuckerwaren, geeignet. Emulsionen mit einer Viskosität von 35 - 50° MacMichael können für Zuckergüsse, zum Überziehen von Zuckerwaren und für Saucen verwendet werden, wogegen Emulsionen mit einer Viskosität von 18 - 35 sich zum Beschichten von Speiseeis und dgl. eignen.

Die Punkte der Fig. 2 sind mit I-T bezeichnet. Die nachstehende Tabelle zeigt die Änderungen der Zusammensetzung und der Viskosität bei Änderungen des Emulgiermittelgehaltes (4 - 12 %, wie er durch die Höhe der Punkte I-T angezeigt wird).

Tabelle II

(vgl. Fig. 2)

Punkt	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
% gesamtes Fett	15	25	35	50	55	65	50	50	50
% gesamtes Wasser	25	25	25	25	20	10	30	40	45
% gesamter Zucker	60	50	40	25	25	25	20	10	5
Viskosität invertiert	155	165	42	30	10	35	72	105	

Alle Zusammensetzungen der Tabelle 2 sind mit Bezug auf den gesamten Fett-, Wasser- und Zuckergehalt mit jenem der Tabelle 1 identisch. Jedoch variiert der Gehalt an Emulgiermittel zwischen 4 - 12 %, wie in Fig. 2 gezeigt. Die Zusammensetzung L ist mit der Zusammensetzung A (Tabelle 1) vergleichbar, wobei sie jedoch

in eine Öl-in-Wasser Type umgekehrt ist. Die Viskositäten der Tabelle 2 sind niedriger als jen der entsprechenden Zusammensetzungen der Tabelle 1, mit Ausnahme der Zusammensetzungen N und T. Es ist ersichtlich, daß wesentlich verschiedene Viskositäten erhalten werden können, wenn bei der gleichen Zusammensetzung mit obigen Komponenten verschiedene Emulgiermittelan-teile eingesetzt werden.

In den Zusammensetzungen A-T war das verwendete Fett ein hydriertes Palmkernöl (Wiley F = 39° C), wobei 7,1 % (bezogen auf das Fettgewicht) eines eßbaren tierischen oder pflanzlichen (nicht mineralischen) Wachses, z. B. Bienenwachs, verwendet wurde. Die bei den Zusammensetzungen A-T eingesetzten Emulgiermittel waren 1,31 % (bezogen auf das Fettgewicht) acetyliertes, mit Weinsäure verestertes Glycerylmonostearat (Dreemulse A.T.M.S. Sp c.) 8,15 % (bezogen auf das Fettgewicht) Glycerylmonooleat (Myverol 18 - 71 E), was zu einem Verhältnis von hydrophilen Emulgiermitteln von 13,85 % bzw. 86,15 % führt. Die obige Kombination von Emulgiermittel ergibt ein HLB (hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht) innerhalb der Werte (3-6), die als die besten für eine Wasser-in-Öl Emulsion gelten (vgl. Becher; Emulsion, Theory and Practice, ACS Monograph 135, copyright 1957).

Vorgezogen werden Wasser-in-Öl Emulsionen mit einem Zusatz von zumindest 1,8 % Wasser, so daß d r Punkt AA der Fig. 1 b 1

909828/0638

1,8 der Wasserphasenskala liegt, und die Linie, die quer über das Diagramm zu dem Punkt BB bei 74 % an der Wasserphasenskala verläuft, die maximale Wasserkonzentrationen zeigt, die verwendet werden sollten. Andere Anteile an Wasser sind durch die verschiedenen Punkte der Fig. 1 und 2 angegeben, wobei die Grenzen der Zusammensetzungen mit für die in Rede stehenden Wasser-in-Öl Emulsionen günstigen Viskositäten durch das von den Linien X, Y und Z eingeschlossene Feld angezeigt sind.

Es ist ersichtlich, daß die Anteilsbereiche der zwei wesentlichen Komponenten der vorliegenden Emulsionen und des nicht wesentlichen Zuckers, wie sie in den Diagrammen gezeigt sind, folgende sind:

Fett	4,7 - 98,2 %
Wasser	1,8 - 74,0 %
Zucker	0 - 83,0 %,

wobei in dem Begriff "Zucker" alle wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Stoffe, sofern sie verwendet werden, und in dem Begriff "Fett" Fett, Wachs, Emulgiermittel und öllösliche oder in Öl dispergierbare Stoffe, die verwendet werden, mit eingeschlossen sind. Der Gehalt an Emulgiermitteln kann niedrig gehalten sein und bei Zusammensetzungen mit höherem Fettgehalt nur 1 % (bezogen auf das Fettgewicht) betragen. Invertzucker, Honig oder Karamsirup können eingesetzt werden, um das Ausmaß der Zuckerkristallisation, nach Kühlung bei Zusammensetzungen mit hohem Zuckergehalt zu verringern. Ge-

909828/0638

1702035

schmacksstoffe und Farbstoffe können in beliebigen Anteilen zugesetzt werden, um die gewünschte Intensität an Geschmack und Farbe zu erhalten. Der Geschmacksstoff kann jeder beliebige natürliche oder synthetische Geschmacksstoff sein, der bei Nahrungsmitteln verwendet werden darf. Der Farbstoff wird einer der für Nahrungsmittel zugelassenen sein. Es kann ein natürlicher oder synthetischer Farbstoff sein, der auch in essbaren Flüssigkeiten vorliegen kann, z. B. Glycerin, Propylenglycol oder Wasser. Sowohl der Geschmacksstoff als auch der Farbstoff kann in Öl oder Wasser löslich oder dispergierbar sein, da sowohl das Fett als auch das Wasser einen geeigneten Träger für den Geschmacks- oder Farbstoff darstellt. Wie bereits vorstehend erwähnt, kann von der Verwendung von Zucker sowie auch von Geschmacks- und Farbstoffen abgesehen werden. Andere Zusätze, z. B. Salz, Konservierungsmittel oder künstliche Süßmittel, können nach Bedarf eingesetzt werden.

Der Zusatz von natürlichem, gebleichtem oder ungebleichtem Bienenwachs oder jedes anderen essbaren pflanzlichen oder tierischen Wachses in Anteilen von 1 - 10 % (bezogen auf das Fettgewicht) ermöglicht, eine Anzahl von Wasser-in-Öl Emulsionen herzustellen, die größer ist als jene Anzahl von Emulsionen, die bei Weglassen des Wachses erhalten werden kann. Es wurde festgestellt, daß eine ausgeglichene Kombination von hydrophilem Emulgiermittel, z. B. Lecithin (Ö/W-Type) und lipophiles Emulgiermittel, z. B. Glycerylmonocoleat, erforderlich ist, um

909828/0638

Die gewünschte Emulsionsstabilität zu erhalten. Das kombinierte Emulgiermittel ergibt die besten Resultate, wenn es in der fetten Phase gelöst ist. Andere Kombinationen von lipophilen Emulgiermitteln, z. B. verschiedenen Glycerylmonooleaten, bestimmten Glycerylmonostearaten und Propylenglycolestern, mit hydrophilen Emulgiermitteln, z. B. acetylierten Weinsäureestern von Mono- und Diglyceriden und Polyoxyäthylen-20-Sorbitanmonostearat und -oleat können verwendet werden.

Bei Verwendung anderer Emulgiermittel muß der Anteil jedes verwendeten Emulgiermittels korrigiert werden, wobei die Reinheit der Verbindungen in den genannten Emulgiermitteln zu berücksichtigen ist, die alle auf dem Markt erhältlich sind.

Die Emulgiermittelkombination wird so gewählt, daß ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB) erhalten wird, das, wie festgestellt wurde, mit Bezug auf die Herbeiführung einer Adsorption an der Zwischenschicht der zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser und Fett) sehr wirksam ist, so daß eine Wasser-in-Öl Emulsion erhalten wird, die sich nicht auflöst oder zusammenbricht, wenn sie in flüssiger oder fester Form aufbewahrt oder nach Aufbewahrung als Feststoff wieder geschmolzen wird. Eine solche Adsorption ist ein rein physikalisches Phänomen, was aus der Tatsache hervorgeht, daß diese Emulsionen unter chemischer Veränderung wiederholt verfestigt und geschmolzen werden können. Es werden jedoch Vorsichtsmaßnahmen

getroffen, wie das Vermeiden von starken Alkalien in Wasser und anderen Materialien, von denen bekannt ist, daß sie auf Grund einer chemischen Umsetzung mit dem Fett, dem Emulgiermittel oder den wäßrigen Phasen die Bildung von Wasser-in-Öl Emulsionen stören oder verhindern bzw. deren Stabilität vermindern. In der nachstehenden Tabelle sind verschiedene Emulgiermittel und deren wichtigste Merkmale angegeben; aufgezeigt sind hydrophile bzw. lipophile Emulgiermittel und Verdünnungsmittel, die als Ersatz eines Teiles der lipophilen Emulgiermittel eingesetzt werden können.

T a b e l l e III

## Hydrophile Emulgiermittel

Chemische Bezeichnung	HLB	$\eta$ °C	Jod- wert	durch- schnitt- liche Reinheit	Handels- bezeich- nung
Lecithin (O/W Type)	-	bei Raumtemp. flüssig	90-95	60,0	Centrophil <sup>®</sup> S.M.
Polyäthylenglycol- 400-distearat	7,8	2	45-50	90,0	S 1009
Polyäthylenglycol- 400-monooleat	11,0	2	31-40	100,0	S 1602
Acetyliertes, mit Wein- säure verestertes Mono- glycerid eines Pflanzen- öls	12,0	bei Raumtemp. flüssig	45-55	8,5	Drewmulse A.T.M.G.
Acetyliertes, mit Wein- säure verestertes Glycer- id eines Pflanzenöls	12,0	54	5	20,0	TEM 4H Glyco- spers S20
Polyoxyäthylen-(20)- sorbitanmonostearat	14,9	bei Raumtemp. flüssig	1,5	100,0	Tween 60
Polyoxyäthylen-(20)- sorbitanmonostearat	14,9	bei Raumtemp. flüssig	19-22	100,0	Tween 60
Acetyliertes, mit Wein- säure verestertes Glycerylmonostearat	15,0	55	3 max	30,0	Drewmulse ATMS Spec.
Acetyliertes, mit Wein- säure verestertes Glycerylmonostearat	15,0	58	3 max	40,0	Gloss-Add
Acetyliertes, mit Wein- säure verestertes Glycerylmonostearat	15,0	bei Raumtemp. weiche Paste	60	20,0	TEM 4C
Polyoxyäthylen-(20)- sorbitanmonooleat	15,0	bei Raumtemp. flüssig	19-22	100,0	Glyco- spers 020

(geprüft mit lipophilem Emulgiermittel, Myverol 18-71E)

909828/0638

BAD ORIGINAL



T a b e l l e   I V

Lipophile Emulgiermittel

Chemische Bezeichnung	HLB	F °C	Jod- wert	durch- schnitt- liche Reinheit	Hand ls- bezeich- nung
Lecithin (W/O Type)	-	bei Raumtemp. 90-95 flüssig	4,0		Centrophil IP
Glycerylmonooleat	3,4	18	70-80	42,5	S 1096
Glycerylmonooleat aus Pflansenfett	3,5	48	65-75	42,5	GMV soft
Glycerylmonooleat aus Baumwollöl	3,5	43	80-90	42,5	GMO soft
Glycerylmonooleat aus Kokosnußöl	3,5	32	6-10 (durchschn. 8)	52,5	GM-GMO
Glycerylmonooleat aus Erdnußöl	3,5	49	80-90	42,5	GM-PHO
Glycerylmonooleat	3,5	20	80-95	42,5	GMO
Glycerylmonooleat	3,5	25	74-78	56,5	Atmos. 300
Glycerylmonooleat	3,5	35	65-70	90 min	Myverol 18-71E
Glycerylmonooleat Glycerylmonolinoleat	3,8	39 - 42	110-120	18 % 74 %	Myverol 18-96
Glycerylmonostearat	3,8	46 - 50	54-64	50	Atmul 80
Glycerylmonostearat	3,8	52 - 53	54-61		Atmul 122
Glycerylmonooleat	5,2	-12	65-75	38,0	S1097

(geprüft mit hydrophilem Emulgiermittel, Drowmulse ATES Spec.)

909828/0638

T a b e l l e

**Lipophile Verdünnungsmittel**  
 (als primäre Emulgiermittel nicht verwendbar)

Chemische Bezeichnung	HLB	F °C	Jod- wert	durch- schnitt- liche Reinheit	Handels- bezeich- nung
Glycerylmonooleat	3,5	57-61	2	54,0	Atmos 150
Glycerylmonostearat	3,6	57-61	5	42,5	Aldo 33
Glycerylmonostearat	3,8	59-61	7 max	42,0	Atmul 84K
Glycerylmonostearat	3,8	60	3 max	42,5	GMS-V-hard
Glycerylmonostearat	3,8	60	3 max	42,5	GMS-V- hard-SE
Glyceryllactopalmitat	4,0	60	2 max	12,0	GLP-12
Glyceryllactostearat	4,0	60	2 max	12,0	GLS-12
Glyceryllactostearat	4,0	60	5 max	12,0	SL 101
Sorbitanmonostearat	4,7	50	2-1/2	100,0	Glycomul 8
Sorbitanmonostearat	4,7	50	5	100,0	Span 60
Glycerylmonostearat	5,8	56-61	5	39,0	Aldo 28

(geprüft mit hydrophilem Emulgiermittel, Myverol 18-71E)

Es ist ersichtlich, daß, obgleich in obigen Tabellen Verbindungen mit gleicher chemischer Bezeichnung aufscheinen, diese Verbindungen, da sie von verschiedenen Quellen stammen und verschiedenartig hergestellt sind, nicht dieselben sind und daß die Jodzahlen für Verbindungen mit gleicher Bezeichnung sehr unterschiedlich sind. Alle hydrophilen Emulgiermittel der Tabelle 3 haben ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB) von 7,6 oder darüber, wogegen die lipophilen Mittel der Tabelle 4 ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht von 5,4 oder darunter aufweisen. Mit Bezug auf die Tabellen 4 und 5 sei festgestellt, daß Monoglyceride mit einer Jodzahl von 8 und darüber oder Mischungen solcher Verbindungen als primäre lipophile Emulgiermittel bei der Herstellung von Wasser-in-Öl Emulsionen verwendet werden können, wogegen alle gesättigten Monoglyceride mit Jodzahlen unter 8 nur als Verdünnungsmittel verwendbar sind und nicht als primäre Emulgiermittel eingesetzt werden können. Es wurde festgestellt, daß bis zu 30 % der lipophilen W/O bildenden Emulgiermittel der Tabelle 4 durch die lipophilen Verdünnungsmittel der Tabelle 5 (die zum Unterschied von den primären Emulgiermitteln im folgenden Verdünnungsmittel genannt werden sollen) ersetzt werden können, um die Viskosität herabzusetzen und ein Hartenbleiben der Emulsion in dem Mund der die Emulsion verzehrenden Person zu verhindern.

Es folgt ein Beispiel für eine Zusammensetzung mit zwei verschiedenen Viskositäten, das verschiedene Zusammensetzungen für

verschiedene Verwendungszweck rühtert.

**Zitronen**

	F °C	hoch- viskoses Konzentrat	nieder- viskose Verdünnung
Wasser	24	25,97 %	17,32 %
Fett, Kokosnussöl		35,42	56,94
Zucker			
granuliert		26,87	17,92
Invert		5,62	3,74
Emulgiermittel			
Hydrophiles: Diacetyl- weinsäureester von Mono- und Diglyceriden	57	0,21	0,14
Lipophiles: Glyceryl- monooleat (bei Aufklärung)	35	0,97	0,63
Lipophiles: Glyceryl- monostearat (Verdünnungsmittel)	57-61	0,42	0,28
Geschmacksstoff: Zitronenöl (fettlös- lich)		1,09	0,72
Zitronensäure		0,19	0,13
Farbstoff: gelb (für Nahrungsmittel) (wasserlöslich)		0,21	0,14
Bienenwachs:	64-65	3,03	2,02

Das obige Konzentrat wurde einige Male geschmolzen und wieder verfestigt, wobei eine Änderung der Viskosität oder der physikalischen Eigenschaften nicht eint. t. Bei Verdünnung (8000/g Konzentrat auf 4000 g Öl), betrug die Viskosität 27 - 30° MacMichael, so daß sich die vorliegende Emulsion zum Beschichten

909828/0638

von Speiseeis ign t. Eine Anzahl von Speiseeisatangen wurden bei 32° C beschichtet, bei 20° C aufbewahrt und innerhalb von 10 Wochen häufig überprüft. Hierbei wurde ein Austreten von Öl, eine Verschlechterung des Fettes oder ein Fleckigwerden der Beschichtung nicht festgestellt; der Geschmacksstoff wurde stärker empfunden. Am Ende von 10 Wochen war der Geschmack gut, das Speiseeis erschien frisch, und es waren keine Brüche oder andere Schäden der Beschichtung festzustellen.

Es wurde gefunden, daß ein periodisch oder kontinuierlich arbeitender Rührer verwendbar ist, solange die Homogenität bei der Wasser-in-Öl Zusatzstufe aufrecht erhalten und hinreichend gemischt wurde, um den bekannten Teilchengrößenbereich der dispergierten Wasserphase zu gewährleisten. Es wurde mit Hilfe eines kontinuierlichen sechsstufigen Mischers der Turbinenart mit einem Rotor mit 15 cm Durchmesser bei einer Geschwindigkeit von lediglich 1200 U.p.m. erfolgreich bis zu 4500 kg einer mit Schokoladengeschmack versehenen Wasser-in-Öl Emulsion in bloß 60 Minuten erhalten.

Es wurde festgestellt, daß die Viskosität bei einer fertiggestellten Emulsion herabgesetzt werden kann, indem die Emulsion einfach bei verhältnismäßig geringer Rührung zusätzlichem geschmolzenem Fett oder Öl zugesetzt wird, wobei die Wasser-in-Öl Emulsion bei oder oberhalb der Schmelztemperatur des Fettes oder Öls gehalten wird.

909828/0638

- 21 -

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. **ESbare Wasser-in-Öl Emulsion**, die beispielsweise als Überzugsmittel oder Bestandteil für Nahrungsmittel verwendet werden kann, bestehend aus Wasser und einer öligen Komponente, welche 1,0 bis 12,0 Gew.-% eines Emulgiermittels enthält, das aus C bis 75,0 Gew.-% eines nicht-ionogenen hydrophilen Emulgators und 100 bis 25 Gew.-% eines nicht-ionogenen lipophilen Emulgators besteht, wobei das gesamte hydrophile-lipophile Gleichgewicht der Emulgiermittelkombination 3 bis 6 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die ölige Komponente aus 1,0 bis 10, Gew.-% eines geschmolzenen tierischen oder vegetabilischen Wachses und aus einem flüssigen oder geschmolzenen Fett in solchen Mengen besteht, daß die Gesamtmenge an Fett, Emulgiermittel und Wachs 4,7 bis 98,2 Gew.-% der Emulsion ausmacht, und daß gegebenenfalls der hydrophile Emulgator ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht von mindestens 7,8 und nicht mehr als 5,4 hat und eine Jodzahl von wenigstens 8 aufweist, wobei bis zu 30 % des lipophilen Emulgators durch ein lipophiles Verdünnungsmittel ersetzt sein können, wobei das lipophile Verdünnungsmittel ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht von nicht mehr als 5,8 und eine Jodzahl von unter 8 hat, und daß schließlich die Emulsion 1,8 bis 74 Gew.-% Wasser (bezogen auf die Emulsion) enthält, welche bis zu 83,0 % Zucker aufweisen kann.

909828/0638

Neue Unterlagen Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Urheberrechtsges. v. 4. 9. 1965/22 -

BAD ORIGINAL

2. Verfahren zur Herstellung der Wasser-in-Öl Emulsion, dadurch gekennzeichnet, daß a) 4,7 - 98,2 % eines verflüssigten essbaren Fettes; b) 1,0 - 10,0 % eines verflüssigten essbaren Wachses und c) 1,0 - 12,0 % einer Kombination von 0 - 75,0 % eines essbaren nicht ionischen hydrophilen Emulgiermittels und 100 - 25,0 % eines essbaren nicht ionischen lipophilen Emulgiermittels mit einer Jodzahl von zumindest 8 miteinander gemischt werden, wobei das gesamte hydrophile-lipophile Gleichgewicht der Emulgiermittelkombination 3 - 6 beträgt und daß dieser Mischung 1,8 - 74,0 % Wasser mit einer Geschwindigkeit zugesetzt werden, bei welcher die Homogenität der Mischung unter Rühren beibehalten bleibt, wobei die angegebenen Prozente Gewichtsprozente sind und die Anteile an Emulgiermittel und Wachs ein Teil des Gesamtgewichtes des Fettes bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser, bevor es der Mischung zugesetzt wird, auf die Temperatur derselben erhitzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung solange gemischt wird, bis der gewünschte Teilchengrößenbereich der wässrigen Phase innerhalb der Emulsion gewährleistet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophil Emulgiermittel in hydrophiles-

lipophil = Gleichgewicht von zumindest 7,8 und das lipophile Emulgiermittel ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht von nicht mehr als 5,4 hat.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein lipophiles Verdünnungsmittel bis zu 30 % das lipophilen Emulgiermittels ersetzt, wobei das lipophile Verdünnungsmittel ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht von nicht mehr als 5,8 und eine Jodzahl von unter 8 hat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das lipophile Emulgiermittel und das Verdünnungsmittel Fettsäure-ester von Monoglyceriden sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das essbare Wachs ein tierisches Wachs ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser bis zu 65,0 Gew.-% Zucker enthält.

909828/0638

BAD ORIGINAL



-24-  
Leerseite

